

УДК 621.794.42:546.56

Э.Б. ХОБОТОВА, докт. хим. наук, **В.И. ЛАРИН**, докт. хим. наук,
Л.М. ЕГОРОВА, **М.А. ДОБРИЯН**, Харьковский национальный
университет им. В.Н. Каразина

РЕШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ТРАВЛЕНИЯ МЕДИ

Розроблено спосіб хімічної регенерації відпрацьованих травильних розчинів FeCl_3 . Спосіб включає контактне осадження міді на порошкі заліза і окислення Fe (II) до Fe (III) . Вивчені усі стадії процесу, оптимізовані їх параметри. Показані переваги проведення циклу „Травление-регенерация”.

The chemical regeneration of exhausted etching solutions FeCl_3 was worked out. The technology includes the copper cementation on Fe powder and oxidation Fe (II) to Fe (III) . All stages of this process were studied. The advantages of cycle “Etching-regeneration” were showed.

Отсутствие простых и экономичных способов регенерации сточных вод объясняет однократное использование многих технологических растворов и последующий их сброс. Данная проблема касается и участков травления меди при изготовлении плат печатного монтажа в [1]. При травлении меди широко используются растворы на основе хлорида железа (III) в [1, 2], которые по мере насыщения медью становятся непригодными и требуют замены. Создание циклических безотходных участков травления и регенерации позволит решить ряд экологических проблем, стабилизировать процесс травления, повысить его производительность. На практике используют как химические, так и электрохимические способы регенерации в [3 – 8], позволяющие выделять медь из раствора в порошкообразной или пластинчатой форме, в которой она может быть использована в промышленности.

Работа выполнена в рамках государственной программы охраны окружающей среды – 4-ое направление научно-исследовательских работ Министерства образования и науки Украины.

Целью работы являлось решение экологических проблем участков травления меди, в частности, снижение количества токсичных медьсодержащих вод. Решение этой проблемы связано с разработкой способа регенерации отработанных травильных растворов (ОТР) и оптимизацией параметров всех его стадий.

Нами предложен химический способ регенерации железо-медно-хлоридных ОТР, позволяющий удалять медь из раствора при контактном вытеснении на железных стружках, а окисление образовавшегося Fe (II) осуществлять хлорированием раствора. На практике используется контактное вытеснение меди на более электроотрицательных металлах в [9]. Схема способа регенерации представлена на рис. 1.

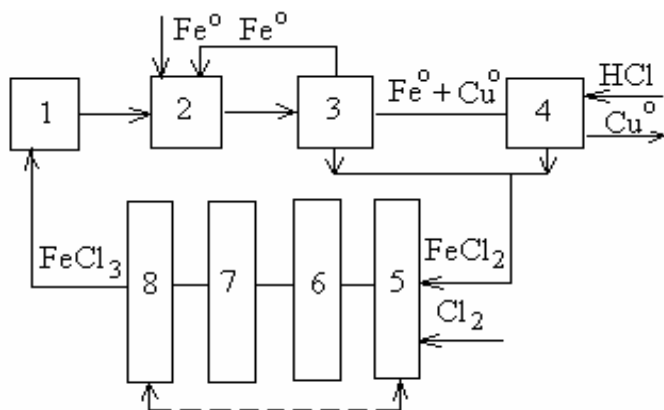


Рис. 1. Схема регенерации ОТР на основе FeCl₃ и CuCl₂:

1 – ванна травления; 2 – реактор для цементации; 3 – резервуар для фильтрации;
4 – резервуар для промывки железо-медного осадка; 5 – 8 – колонны хлорирования.

Из ванны травления 1 ОТР, содержащий компоненты FeCl₂, FeCl₃ и CuCl₂, подают в реактор цементации 2, где протекает контактное выделение меди на железных стружках:



а также взаимодействие ионов Fe³⁺ и H₃O⁺ с металлическим железом:



В ходе реакции смесь разогревается до 65 – 70 °С. Величина показателя рН раствора повышается, поэтому перед последующим хлорированием раствора требуется его подкисление.

Избыток железа по отношению к меди Cu : Fe = (1 : 1,6) ÷ (1 : 1,7) обеспечивает быстрое протекание реакции цементации. В течение 45 – 60 мин из раствора выделяется более 90 % всей меди. Так как термодинамическая веро-

ятность и скорость реакции контактного обмена намного выше, чем скорости реакций (2) и (3), то при избытке металлического железа осуществляется в первую очередь контактное вытеснение меди.

Если $\text{Cu} : \text{Fe} = 1 : 1$, то цементация меди происходит в течение 15 часов. За этот период из раствора при повышении величины показателя pH выпадает осадок, состоящий из 60 % $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и 40 % $\text{Cu}(\text{OH})_2$, смешивающийся с постоянно удаляемой с помощью мешалки железо-медной твердой фазой. Если не обеспечивается избыток железной стружки, реакция цементации может затормозиться. В этом случае начнут протекать реакции (2) и (3), причем последняя оказывает особо отрицательное влияние на ход контактного обмена.

Удаляемая цементная медь включает примеси железа. Плотный железный сердечник по окончании процесса отделяется магнитом и используется для цементации в новом цикле. Железо-медный цементный осадок подают после фильтрации в резервуар для промывки 4, где происходит растворение примесного железа в соляной кислоте (1 : 1) по реакции, аналогичной реакции (3). В результате подобной промывки получается товарная медь, имеющая высокую степень чистоты. Образующийся раствор FeCl_3 поступает в колонны хлорирования 5 – 8 и смешивается с фильтратом после цементации. Этот раствор выполняет одновременно две функции – подкисляет раствор перед хлорированием и разбавляет его. Объем соляной кислоты колеблется в пределах 27 – 40 % от первоначального объема ОТР FeCl_3 , что позволяет поддерживать pH на необходимом уровне, практически полностью компенсировать убыль раствора после отделения цементного осадка и исключить корректировку раствора по концентрации FeCl_3 в конце цикла регенерации.

В ходе контактного обмена концентрация FeCl_2 в растворе увеличивается, поэтому, если перед хлорированием раствор предварительно не разбавлять, то в колоннах 5 – 8 может начаться кристаллизация $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Фильтрат, поступающий на хлорирование, содержит в своем составе небольшое количество меди (II), которая не только не мешает последующему использованию раствора при травлении, но даже оказывает на этот процесс каталитическое действие.

Хлорирование раствора осуществляется в адсорбционной системе, состоящей из четырех последовательно соединенных насадочных колонн, заполненных фарфоровой насадкой или кольцами Рашига. Улавливание хлора происходит в двух первых колоннах, незначительное количество поглощает-

ся в третьей, четвертая колонна имеет санитарное назначение. Раствор периодически циркулирует из 5 и 6 колонн в 7 и 8. Добавление хлора на выходе составляет 0,15 – 0,25 МПа. Для отвода тепла хлорирования в рубашки теплообменников колонн подают обратную воду, за счет чего устанавливается температурный режим хлорирования на уровне 60 – 80 °С.

В результате хлорирования железо (II) практически полностью окисляется до железа (III):



Избыточный хлор растворяется в молекулярной форме, повышая окислительные свойства травильного раствора.

На рис. 2 представлены данные характеристик растворов после регенерации. Сравнение процессов травления меди в регенерированных растворах и в растворах FeCl_3 той же концентрации без и с добавками KCl до насыщенного раствора показывает, что скорость растворения меди выше для растворов, прошедших регенерацию (рис. 2, сравните кривые 1 и 2, 3 и 4 и 5 и 6).

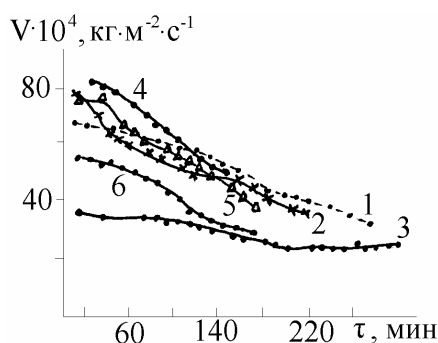


Рис. 2. Изменение во времени скорости травления меди в растворах состава, моль · л⁻¹:

1 – 2,795 Fe^{3+} + 0,045 Cu^{2+} (раствор после хлорирования); 2 – 2,92 FeCl_2 ;

3 – 2,70 FeCl_3 + KCl до насыщения;

4 – 1,8 Fe^{3+} + 0,029 Cu^{2+} + 0,0075 Fe^{2+} (раствор после хлорирования);

5 – 1,86 FeCl_3 ; 6 – 1,83 FeCl_3 + KCl до насыщения (неподвижный медный электрод).

Этот факт можно объяснить растворением хлора в растворах, прошедших стадию хлорирования. Молекулярный хлор, наряду с ионами Fe (III), является окислителем меди. Введение же хлорид-ионов вплоть до насыщения раствора не оказывает такого эффекта – наблюдается снижение скорости травления (рис. 2, сравните кривые 1 и 3; 4 и 6). Емкость растворов по травленной меди и характер уменьшения скорости травления во времени остаются

практически неизменными для всех изученных растворов.

Выводы

Таким образом, рассмотренный способ регенерации позволяет решить ряд экологических проблем и имеет следующие преимущества: практическое отсутствие отходов, простота и быстрота осуществления всех стадий процесса, высокие значения основных технических характеристик при использовании регенерированного раствора, получение чистого утилизированного продукта – металлической меди, экономное использование реагентов – железной стружки и соляной кислоты.

Список литературы: 1. Флеров В.Н. Химическая технология в производстве радиоэлектронных деталей. – М.: Радио и связь, 1988. – 104 с. 2. Наумов Ю.И., Кучеренко В.И., Флеров В.Н. Оптимизация состава железомедно-хлоридного раствора размерного травления меди // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1979. – Т. 22, № 3. – С. 340 – 343. 3. Кучеренко В.И. Разработка принципов замкнутой технологии «Травление – регенерация» и их реализация в производстве печатных плат: Автореф. дис... док. техн. наук. – М., 1983. – 39 с. 4. Браяловский Б.С., Шепелева Л.П. Извлечение меди из травильных растворов на основе FeCl_3 // Тез. докл. межресп. научно-техн. конф. «Прогрес. технол. электрохим. обраб. мет. и экол. гальван. произ-ва». – Волгоград. – 1990. – С. 143 – 144. 5. Способ регенерации железомеднохлоридных травильных растворов: А.с. 1435660 СССР, МКИ С 23 G 1/36 / В.А. Михайловский, В.Е. Терновцев, Ю.С. Сергеев и др. – Заявл. 11.08.86; Оpubл. 07.11.89. 6. Anode – support system for the direct electrorefining cement copper. Part I. Process conditions using horisontal rotary cathodes / R. Gana, M. Figueroa, L. Kattan et. al. // J. Appl. Electrochem. – 1995. – Vol. 25, № 3. – P. 240 – 246. 7. Analysis of the presence of different contaminants on the copper electrodeposits morphology obtained from cement copper acid solutions / R. Gana, M. Figueroa, L. Kattan et. al. // J. Appl. Electrochem. – 1999. – Vol. 29, № 12. – P. 1475 – 1479. 8. Бабенко С.А., Пинигин С.А., Тасоев Р.И. Исследование процесса цементации меди железными стружками // Изв. Томск. политехн. ин-та. – 1976. – Т. 257. – С. 92 – 95. 9. Способ регенерации отработанных травильных растворов на основе хлорида железа (III): А.с. 1258876 СССР, МКИ С 23 G 1/36 / Д.Н. Грицан, В.И. Ларин, Э.Б.Хоботова и др. – Заявл. 02.01.85; Оpubл. 01.02.86.

Поступила в редколлегию 14.03.08